

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-371301

(43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.Cl.

B22F 3/15

C22C 27/04

C22F 1/04

(21)Application number : 2001-183666

(71)Applicant : ALLIED MATERIAL CORP

(22)Date of filing : 18.06.2001

(72)Inventor : SUMIKURA TAKANORI  
TAKITA TOMOHIRO  
OKAMOTO KENICHI

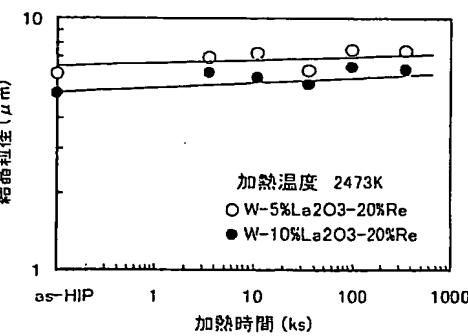
## (54) TUNGSTEN SINTERED COMPACT AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a tungsten material superior in structural stability and strength at high temperature, by dispersing metal and metal oxide with the use of an alternative substance to  $\text{ThO}_2$ , while taking difficulty of a technical method and an effect on a production cost into account, and to provide a manufacturing method therefor.

SOLUTION: The closely packed W-sintered compact includes lanthanum oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) of 5.0-10.0 mass%, rhenium(Re) of 3-20 mass%, and the balance tungsten (W) with unavoidable impurities, and is made with the use of hot isostatic pressing(HIP). The sintered compact is comprised of very fine crystal grains, and has such stability as not to cause coarsening of the crystal grains even by severe heating, due to an effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and Re. Materials such as plates and linear rods manufactured in a predetermined process from the sintered compact as a raw material, have tensile strength of higher than 450 MPa even when heated to 1,000° C or higher, and tensile strength of higher than 230 MPa even when heated to the range of 1,500° C to 1,700° C.

加熱時間と結晶粒径の関係



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-371301

(P2002-371301A)

(43)公開日 平成14年12月26日 (2002.12.26)

(51)Int.Cl.

B 22 F 3/15

C 22 C 27/04

C 22 F 1/04

識別記号

1 0 1

F I

B 22 F 3/15

C 22 C 27/04

C 22 F 1/04

テーカード (参考)

M 4 K 0 1 8

1 0 1

D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願2001-183666(P2001-183666)

(22)出願日

平成13年6月18日 (2001.6.18)

(71)出願人 000220103

株式会社アライドマテリアル

東京都台東区北上野二丁目23番5号

(72)発明者 角倉 孝典

富山県富山市岩瀬古志町2番地 株式会社  
アライドマテリアル富山製作所内

(72)発明者 潤田 朋広

富山県富山市岩瀬古志町2番地 株式会社  
アライドマテリアル富山製作所内

(74)代理人 100071272

弁理士 後藤 洋介 (外1名)

最終頁に続く

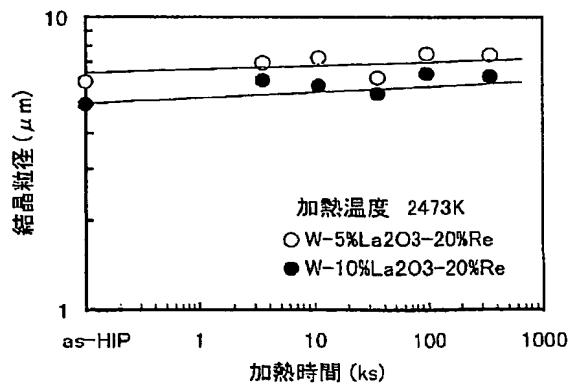
(54)【発明の名称】 タングステン焼結体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 技術的手法の難易および生産コストへの波及など勘案し、金属および金属酸化物を分散させることによる改善を  $TiO_2$  にかわる物質によって行い、高温における組織安定性ならびに高温強度に優れたタングステン材料とその製造方法を提供すること。

【解決手段】 ランタン酸化物 ( $La_2O_3$ ) を 5.0 ~ 10.0 質量% およびレニウム (Re) を 3 ~ 20 質量%、残部がタングステン (W) より不可避不純物からなり、等方加圧焼結 (HIP) を用いることによって高緻密化 W 焼結体を得る。この焼結体は  $La_2O_3$  および Re の効果により非常に微細な結晶粒で構成されており、高温加熱しても結晶粒粗大化は殆ど起こらない安定した焼結体である。さらにこの焼結体を素材として板材および線棒材に所定の工程で加工することによって、1000°C 以上の加熱時において、450 MPa を超える引張強度を有し、1500°C ~ 1700°C の温度範囲において、230 MPa を超える引張強度を有する。

加熱時間と結晶粒径の関係



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 タングステン焼結体において、前記焼結体はランタン酸化物およびレニウムを含有し、高温加熱を施しても結晶粒が粗大化しない組織安定性を有することを特徴とするタングステン焼結体。

【請求項2】 請求項1に記載されたタングステン焼結体において、タングステン中に含まれるランタン酸化物は5～10質量%、レニウムが3～20質量%、残部がタングステンおよび不可避不純物分からなることを特徴とするタングステン焼結体。

【請求項3】 請求項1又は2に記載されたタングステン焼結体を素材として加工した板材であって、1000°C以上の加熱時において、450MPaを超える引張強度を有し、1500°C～1700°Cの温度範囲において、230MPaを超える引張強度を有するタングステン板材。

【請求項4】 請求項1又は2に記載されたタングステン焼結体を素材として加工した線棒材であって、100°C以上の加熱時において、450MPaを超える引張強度を有し、1500°C～1700°Cの温度範囲において、230MPaを超える引張強度を有するタングステン線棒材。

【請求項5】 請求項1に記載されたタングステン焼結体を製造する方法であって、等方加圧焼結(HIP)を用いることによって高緻密且つ10μm以下の微細結晶粒からなるタングステン焼結体の製造方法。

【請求項6】 請求項3に記載されたタングステン板材を製造する方法であって、タングステンの青色酸化物にランタン酸化物を5～10質量%添加した後、還元し、その粉末にレニウムを添加・混合した後、等方加圧焼結(HIP)を用いて焼結し、総板厚減少率9.3%以上で鍛造あるいは圧延することを特徴とするタングステン板材の製造方法。

【請求項7】 請求項4に記載されたタングステン線棒材を製造する方法であって、タングステンの青色酸化物にランタン酸化物を5～10質量%添加した後、還元し、その粉末にレニウムを添加・混合した後、等方加圧焼結(HIP)を用いて焼結し、総断面減少率8.3%以上で孔型圧延加工、転打加工、線引き加工の内すくなくとも一種の一方向加工することを特徴とするタングステン線棒材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、W材料およびその製造方法に関し、詳しくは高温炉用反射板および炉用構造部材および高輝度電極素材等に用いられるW材料およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 高融点金属材料の特長は優れた耐熱性である。高融点金属材料中でもWは、最高融点3380°C

を有する金属であり、高温における多用が期待されるものである。しかしながら、現行市販されているW板材および線棒材は純Wであり、次の理由から使用の制限を受けている。その理由は、例えばW板材を1100°C以上の高温下で使用すると再結晶粒成長を起こし、圧延加工により形成された伸長した積層の纖維組織が等軸状の球状組織に変貌し高温強度が低下してしまうことである。また、この組織の変貌は、元々延性に乏しい性質を更に脆弱な材料へ変質させてしまい実用性に欠く原因となっている。

【0003】 そのような再結晶粒成長は、Wの本質的性質であり、これを防止することは不可能であるが、粒成長を抑制することによって、W本来の特質が活かされた用途の展望が開かれると考える。

【0004】 次に、純W板および線棒材の欠点について述べる。これらの材料は、再結晶開始温度が1100°Cである。保持時間との関連もあるが、1100°Cから再結晶粒成長が始まる。

【0005】 また、Wに期待される実用温度は1700°C以上である。Wに代用できる材料としては、モリブデン(Mo)があるが、Moの融点は、2630°CとWに比べて低いため、強度の低下が大きい。また1700°Cにおける蒸気圧は、W(10<sup>-11</sup> torr)がMo(10<sup>-7</sup> torr)に比べ4桁以上小さく、消耗が少ないため長寿命である。

【0006】 さらに、再結晶開始と同時に組織が変化する。高温強度が維持されている組織であれば問題無いが、組織変化により高温強度が低下し、且つ脆性材料へと変質する。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、W材料の高温特性の改善を進める方法が種々提案されている。それらの改善方法は、次のように大別される。

【0008】 (1) ThO<sub>2</sub>などの酸化物分散効果による改善、(2) HfCなどの炭化物析出効果による改善、(3) Nbなどの異種金属の合金固溶効果による改善等。

【0009】 上記(2)の改善方法は、大きさがnmオーダーの微細な炭化物を析出間距離を小さくし、析出物とWマトリックスの転位との相互作用によるものである。炭化物を微細にドープ、析出させる方法としてメカニカルアロイング(MA)法がある。

【0010】 しかしながら、この(2)の方法では、W粒子も非常に微細になることにより活性となり空気との反応により着火、爆発の恐れのため取扱が困難であり、Wの工業的生産手法としては難がある。

【0011】 一方、上記(3)の改善方法は、高融点金属同士の固溶による強化を狙うものではあるが、Nbは非常に高価な金属であるため数%の添加を考えても、コストが高く商用規模の材料提供には非現実的であり、特

殊部材向けなどの限定的用途となる。

【0012】そこで、上記(1)の酸化物分散効果は、Wの組織を高温化においても安定せしめ、再結晶温度を上昇させる働きがあるためと考えられる。

【0013】しかしながら、上記(1)の改善方法においてThO<sub>2</sub>は、放射性物質であるため、取扱の法規制や使用時の環境への飛散による汚染などの観点から使用困難な物質である。

【0014】先行技術として、ThO<sub>2</sub>の代わる代替材として、希土類元素のうちランタン酸化物(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、融点2300°C)を選定し、WにLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.4~1.2質量%分散させ、再結晶後に加工方向に伸長した長大結晶粒の積層組織を形成させることによって、高温域においても高い引張強度を有した板材が提案されている(特開平11-152534号公報、参照)。

【0015】このように従来技術において、再結晶後に高温特性に優れた長大結晶粒の積層組織を有する板材を得るためには高加工率の塑性加工が不可欠となり、バルク、厚板への適用には限界がある。

【0016】そこで、本発明の一技術的課題は、高温下においても結晶粒が殆ど粗大化しない優れた組織安定性を有する焼結体とその製造方法とを提供することにある。

【0017】また、本発明のもう一つの技術的課題は、前記焼結体を素材として塑性加工を施した板材および線棒材において、先行技術品より高い高温強度を有するモリブデン板材及び線棒材を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、タングステン焼結体において、前記焼結体はランタン酸化物およびレニウムを含有し、高温加熱を施しても結晶粒が粗大化しない組織安定性を有することを特徴とするタングステン焼結体が得られる。

【0019】また、本発明によれば、前記タングステン焼結体において、タングステン中に含まれるランタン酸化物は5~10質量%、レニウムが3~20質量%、残部がタングステンおよび不可避不純物分からなることを特徴とするタングステン焼結体が得られる。

【0020】また、本発明によれば、前記いずれかのタングステン焼結体を素材として加工した板材であって、1000°C以上の加熱時において、450MPaを超える引張強度を有し、1500°C~1700°Cの温度範囲において、230MPaを超える引張強度を有するタングステン板材が得られる。

【0021】また、本発明によれば、前記いずれかのタングステン焼結体を素材として加工した線棒材であって、1000°C以上の加熱時において、450MPaを超える引張強度を有し、1500°C~1700°Cの温度範囲において、230MPaを超える引張強度を有する

タングステン線棒材が得られる。

【0022】また、本発明によれば、前記タングステン焼結体を製造する方法であって、等方加圧焼結(HIP)を用いることによって高緻密且つ10μm以下の微細結晶粒からなるタングステン焼結体の製造方法が得られる。

【0023】また、本発明によれば、前記タングステン板材を製造する方法であって、タングステンの青色酸化物にランタン酸化物を5~10質量%添加した後、還元し、その粉末にレニウムを添加・混合した後、等方加圧焼結(HIP)を用いて焼結し、総板厚減少率9.3%以上で鍛造あるいは圧延することを特徴とするタングステン板材の製造方法が得られる。

【0024】さらに、本発明によれば、前記タングステン線棒材を製造する方法であって、タングステンの青色酸化物にランタン酸化物を5~10質量%添加した後、還元し、その粉末にレニウムを添加・混合した後、等方加圧焼結(HIP)を用いて焼結し、総断面減少率8.3%以上で孔型圧延加工、転打加工、線引き加工の内すくなくとも一種の一方向加工することを特徴とするタングステン線棒材の製造方法が得られる。

【0025】

【発明の実施の形態】まず、本発明について更に詳細に説明する。

【0026】本発明では、W材料の高温強度を図るために、ランタン酸化物分散効果に加え、Reの固溶強化による改善を狙った。

【0027】W材料中にドープ酸化物を均一微細分散させるには、W材料製造工程の上流、すなわち原料に近いほうが良い。安定な酸化物として、三酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)、青色酸化物(W<sub>4</sub>O<sub>9</sub>)がある。

【0028】本発明では、酸化物粒子表面に微細なクラックが存在する青色酸化物がドープ元素量のコントロールの点で優位であると考え、これを使用することにした。

【0029】ドープ元素は高温強度向上に不可欠であるが、少なくともその効果は発揮できず、多すぎると圧粉体の焼結密度が不足し、後工程の熱間加工が不可能となる欠点がある。

【0030】そこで、本発明ではLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量を5~10%にし、且つ固溶強化元素であるReを3~20%添加したW圧粉体を作製し、焼結体の焼結密度を上げるために、真空焼結の後、等方加圧焼結(HIP)を用いて高緻密化させた焼結体を作製した。

【0031】ここで、本発明において、最大La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量を10%にしたのは、これ以上添加量を増やすとHIPを用いても焼結密度が上がらないためである。

【0032】また、本発明において、Re量を3~20%にしたのは、3%以下だと固溶強化としての効果を示さないためであり、20%以上になると、コストが高く

商用規模の材料提供には非現実的になるためである。

【0033】次に、本発明の実施の形態によるW材料の作製方法と、材料評価方法の具体例を純W材料と比較して述べる。

【0034】(材料作製方法) 本発明の実施の形態によるW材料は、粉末冶金法に拠り作製される。平均粒径15μm、高純度の青色W酸化物粉(通称、代表的組成式W<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、W純度99.98%)を原料とし、これに所定量のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を分散含有させた。酸化物を数十質量ppmから数質量%の範囲で微細均一分散させるために湿式法を用いた。まずLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を試薬特級の硝酸にて溶解後、エチルアルコールにて希釈し、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度10g/1のドープ用原液を作製する。磁器製蒸発皿に、11のエチルアルコールを計量注入し、さらに目的ドープ量に見合のドープ原液をメスピュレットにて計量注入した蒸発皿の中に、予め秤量した青色酸化物(酸素量19.4%)5,000gを投入し、スラリー状になるまで十分攪拌する。この蒸発皿を乾燥機の上に乗せ、約100°Cに加熱しながら攪拌を続け、アルコール臭が無くなるまで乾燥した後冷却する。元の状態に戻った青色酸化物は、W焼結粒の粒界および粒内に平均粒径サブミクロンないし1μmの粒状に分布・存在していた。またReは、EPMAにて固溶状態を調べたところ、Wマトリックス中に均一に固溶していた。

【0039】焼結体の寸法は厚さ15mm、幅60mm、長さ100mmである。焼結体中のランタン酸化物は、W焼結粒の粒界および粒内に平均粒径サブミクロンないし1μmの粒状に分布・存在していた。またReは、EPMAにて固溶状態を調べたところ、Wマトリックス中に均一に固溶していた。

【0040】これらの焼結体を小さく切り出し、真空中2200°Cにて1時間から最長100時間まで加熱処理を行い、それらの結晶粒径を測定することによって、高温加熱による組織安定性を調べた。加熱時間と結晶粒径の関係を図1に示す。図1に示すように、焼結温度より200°C高い温度にて100時間加熱を施しても、その結晶粒は殆ど粗大化はせず、10μm以下の微細結晶粒を保持していた。

【0041】これらの焼結体を次の手順で熱間圧延し、最終板厚1mm(総板厚減少率93%)に仕上げた。熱間圧延の初期段階では加熱温度1300°C~1500°C、圧延バス当りの圧延率を15~30%とした。圧延終期では加熱温度800°C~1000°C、圧延率を10~25%とし、板厚1mm×幅70mm×長さ600m

\*色酸化物は、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を分散させたW酸化物となる。

【0035】ドープW酸化物を850°Cの水素還元炉中での還元し、ドープW粉を得る。このドープW粉の平均粒径は2.50μm、W純度99.95%であり、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度はドープW酸化物状態と同一濃度である。

【0036】それそれ所定量のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したドープW粉に所定量の金属Re粉を添加し、混合した。

【0037】このようにして得られたW-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Re粉をラバーパックに充填、密閉後、真空引きし、静水圧プレス機により成型した。成型圧力は223MPaとした。この成型体を2000°Cの真空焼結炉で10時間焼結した後、2000°C-196MPa-3時間の条件でHIPを行い、高緻密化させたW合金を得た。本発明にて作製したW焼結体の密度を表1に示す。上記手法にて得られたこれらの焼結体の組織を確認したところ、純Wと比較して非常に微細な結晶粒を有するものであった。測定した結晶粒径の値も併せて下記表1に示す。

【0038】

【表1】

各種焼結合金の組成、相対密度および結晶粒径

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 量(質量%)	Re量(質量%)	相対焼結密度(%)	結晶粒径(μm)
5	3	99.9	6.0
5	5	99.8	5.8
5	10	99.6	6.1
5	15	99.7	5.9
5	20	99.2	6.0
10	3	99.3	5.7
10	5	99.8	5.5
10	10	99.5	5.8
10	15	99.7	5.3
10	20	99.6	5.0
*比較材: 純W		98.2	2000

m(圧延作業に支障のため中間で長手方向半分に切断)の表面が酸化物で覆われた圧延板を得た。この圧延板を水素中、1200°C、30分の歪取焼純処理の後、酸洗化学処理により洗浄し金属光沢面の板となし、引張試験用素材に使用した。

【0042】引張試験片の作製には、放電ワイヤ加工機を用いた。その試験片は全長60mm、平行部長さ30mm、幅4mmとし、平行部は1500番のエメリー紙で最終研磨し、切断時の変形層を除去した。

【0043】一方、比較材の純W材料の作製はドープ工程を除き同じプロセスを踏襲して実施した。

【0044】本発明と比較材との両試験片に、真空中1500°C、1時間の焼純処理を行った後、引張試験に供した。高温引張試験は、窒素雰囲気中、歪速度5×10<sup>-4</sup>S<sup>-1</sup>で行った。

【0045】図2は1700°Cにおける本発明材(W-10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3~20%Re)のRe量と引張強度の関係を示す図である。図2に示すように、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびReを添加した本発明材の引張強度が比較材よりも高い値を示した。更にRe添加量を増やすほど、引張

強度は高い値を示した。

【0046】図3は1000°C~1700°Cの高温域における本発明材 (W-10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%Re) と比較材の引張強度と温度の関係を示す図である。図3に示すように、試験を行った全ての温度域において、本発明材の引張強度が比較材の約2.5倍の引張強度を示した。更に先行技術により提案されたW-1%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>板 (圧延等の条件は同じ) と比較しても高い引張強度を示した。尚、他の組成のW板材の強度の例を下記表2に示す。

【0047】

【表2】

1000°Cおよび1200°Cにおける  
W-La2O<sub>3</sub>-Re 板材の高温強度

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 量 (質量%)	Re量 (質量%)	高温強度 (MPa)	
		1000°C	1200°C
5	3	400	400
5	5	405	400
5	10	410	415
5	20	420	420
10	3	430	425
10	5	430	430
10	10	440	435
10	20	450	460
*純W板		190	190

【0048】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明によれば、ランタン酸化物およびレニウムを均一に分散・固溶させることによって、純Wに比べ、非常に微細な結晶粒を有し、これらの焼結体は高温加熱においても結晶粒粗大化は起こらない非常に安定した焼結体およびその製造方法を提供することができる。

【0049】さらに、本発明によれば、前述の焼結体を素材として、例えば2.5倍程度の高温強度を有する新\*

\* 規なタンゲステン板および線棒材およびその製造方法を提供することができる。

【0050】また、本発明に用いたランタン酸化物は、ThO<sub>2</sub>に比べ取り扱いが容易で放射能汚染も全く無く、無公害の材料である。したがって本発明によれば、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のドープ技術、当該ドープ焼結体の圧延技術は量産志向の高いものであり、工業化も容易であるタンゲステン焼結体ならびにそれらを素材として塑性加工を施した板材および線棒材の製造方法を提供することができる。

【0051】また、本発明によるタンゲステン焼結体ならびにそれらを素材として塑性加工を施した板材および線棒材は、優れた組織安定性や高温強度を生かし、高温炉用反射板および炉用構造部材等の耐高温脆性、耐高温変形性が要求される用途に最適である。

【0052】さらに、本発明によるタンゲステン焼結体ならびにそれらを素材として塑性加工を施した板材および線棒材は、優れた高温強度を有するので、高温負荷や、高エネルギーが入力される高輝度電極の耐垂下性、耐消耗性および耐熱変形も改善することができる。

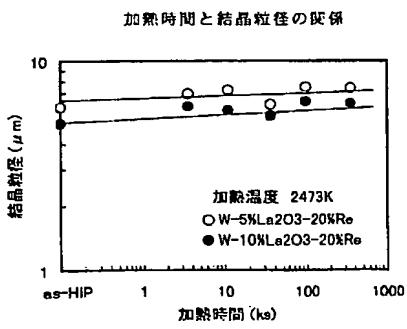
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態による焼結体を真空中200°Cにて1時間~100時間まで加熱処理したものの、加熱時間と結晶粒径との関係を示す図である。

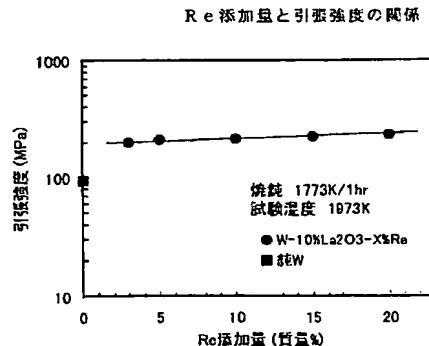
【図2】本発明の実施の形態による焼結材 (W-10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3~20%Re) における、Re量と引張強度との関係を示す図であり、併せて比較材として純Wの焼結材も示している。

【図3】本発明の実施の形態による焼結材 (W-10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%Re) における、試験温度と引張強度との関係を示す図であり、併せて比較材として純Wの焼結材も示している。

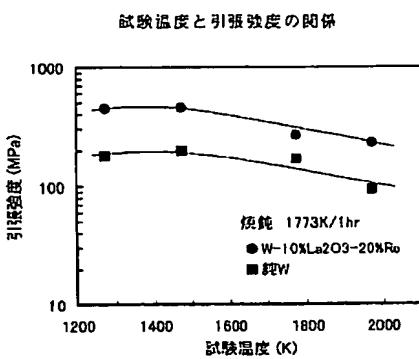
【図1】



【図2】



〔図3〕



フロントページの続き

(72)発明者 岡本 謙一

富山県富山市岩瀬古志町2番地 株式会社  
アライドマテリアル富山製作所内

F ターム(参考) 4K018 AA20 BC09 BC11 BC17 EA13

FA02 KA07 KA37